



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 198 37 539 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
A 61 L 9/01
A 61 L 11/00
A 01 N 37/06
A 01 K 23/00
// E03D 9/02

(21) Aktenzeichen: 198 37 539.5
(22) Anmeldetag: 19. 8. 1998
(43) Offenlegungstag: 24. 2. 2000

DE 198 37 539 A 1

(11) Anmelder:

Brill, Holger, Dr., 22846 Norderstedt, DE; Extra,
Susanne, Dr., 22549 Hamburg, DE; Waitszies, Peter,
21644 Sauensiek, DE

(12) Erfinder:

gleich Anmelder

(56) Entgegenhaltungen:

| | |
|----|---------------|
| DE | 195 30 502 A1 |
| US | 56 09 863 |
| EP | 1 64 818 A2 |
| WO | 90 11 096 A1 |

Datenbank WAP auf EPOQ, DPMA München,
benutzt am
26.4.98:
AN:93-111785:JP05049362 A;
AN:93-060957:JP5007616 A;
AN:93-211546:JP5138154 A;
AN:87-311426:JP62221356 A;
AN:94-011335:JP5317886 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Mittel zur Verringerung oder Unterbindung von Gerüchen

(55) Es werden Mittel auf Basis vinyloger Carbonylverbindungen beschrieben, deren Leistungsfähigkeit in ihrem Additionsvermögen gegenüber gefährlichen und/oder belästigenden leichtflüchtigen Stoffen liegt. Diese Stoffe sind so ausgewählt, daß sie weder humantoxische noch ökotoxikologische Probleme erzeugen und dabei preisgünstig und leicht handhabbar sind.

DE 198 37 539 A 1

Beschreibung

A.) Stand der Technik

In Fäulnisprozessen werden sowohl durch aerob als auch vor allem durch anaerob wachsende Mikroorganismen (Bakterien, Pilze) organische Stoffe so abgebaut, daß als Stoffwechselprodukte leichtflüchtige Schwefel- und Stickstoffverbindungen wie z. B. Schwefelwasserstoff, niedrige Mercaptane, Ammoniak oder Methylamin entstehen. Diese Stoffe sind nicht nur gesundheitsschädlich, sondern auch störend bis ekelerregend.

Das Problem betrifft viele Bereiche des privaten wie öffentlichen Lebens. Beispielsweise führt die heutzutage übliche Tierhaltung in der Wohnung (pets) zu starker Geruchsbelästigung aus Katzen toilets oder mit Einstreu gefüllten Hamster-, Kaninchen- oder Meerschweinkäfigen.

Bei der weithin von den Kommunen eingeführten Sammlung kompostierbarer Abfälle setzt aufgrund der Abholung im Zweiwochenrhythmus die Gärung, vor allem im Sommer, bereits im Sammelcontainer ein. Die ungünstige Schichtung und abgeschlossene Lagerung bevorteilen dabei die besonders starke Gerüche erzeugenden unerwünschten Anaerobier.

Auch in den Sammelcontainern für Wertstoffmüll gärt es häufig heftig, da zur Trinkwasserversparnis die Reststoffe löffelrein, d. h. ungespült hineingegeben werden sollen und somit hervorragende Nährböden für Mikroorganismen vorhanden sind. Eher noch als die Anwohner leiden hier besonders die Angestellten in den Sortieranlagen unter der immensen Geruchsbelästigung, von der Gefährdung durch die Verkeimung abgesehen.

Ein Geruchsproblem stellen auch Campingtoilets dar. Hierbei handelt es sich um Sammeltöleetten, die meist von Mitgliedern einer Familie benutzt werden, so daß das Hauptproblem im Regelfall nur die Geruchsentwicklung, nicht die Übertragung von Krankheiten ist. Da die Behälter aber auf den Campingplätzen in die kommunale Kläranlage entsorgt werden, ist die Wirkung eingesetzter Chemikalien auf die Klärschlammkulturen entscheidend. Die Verwendung von Biociden in Campingtoilets ist daher seit einigen Jahren untersagt. Die angebotenen Deodorantien zur Überparfümierung der aus den Fäkalien entstehenden Geruchsstoffe geben aber unbefriedigende Ergebnisse.

Häufig ist es also nicht möglich, die Fäulnisbakterien durch starkwirkende Biocide abzutöten. Entweder muß die Vitalität der erwünschten Bakterien erhalten bleiben (wie bei der Kompostierung) oder die Einsetzbarkeit der Biocide scheitert an ihrer Gefährlichkeit aufgrund von Hautkontakt (wie im Katzenklo), Aerosolbildung (wie bei der Sortierung des Wertstoffmühlens) oder ihrer Umweltgefährlichkeit (wie beim Entsorgen von Campingtoilets).

In diesen Fällen wäre der Einsatz von Stoffen wünschenswert, die die Fäulngsgase abfangen und idealerweise die Vermehrung der Bakterien hemmen können, ohne auf die Gesundheit der damit in Kontakt geratenden Menschen und Tiere einzuwirken. Gleichzeitig sollten die Stoffe preisgünstig genug sein, um einen breiten Einsatz zu ermöglichen. Die physikalisch arbeitenden Absorbentien wie Bentonite und Molekularsiebe sind nicht leistungsfähig genug, wie sich an Katzenstreu leicht nachweisen läßt. Auch der Einsatz von Aktivkohle ist in den meisten Fällen ungenügend oder durch unpraktische Handhabung nicht angezeigt.

Leider wirken die meisten Stoffe, die chemisch reaktiv genug sind, um als Abfänger der Schwefel- und Stickstoffverbindungen dienen zu können, aus eben diesem Grunde auch bakterien- und/oder säuerlich-toxisch. Gut sind beispielsweise Säuren zum Auffangen der ammoniakalischen

Stoffe und Laugen für die Mercaptane geeignet. Sie sind aber stark ätzend und zerstören außerdem viele Substrate und Materialien, abgesehen von der Unmöglichkeit, sie gleichzeitig einzusetzen. Ihre Anwendung ist daher auf einige industrielle Bereiche beschränkt.

Neben der Säure-Base-Reaktion kommen noch die Substitutions-, Carbonyl- und Additionsreaktionen der organischen Chemie in Frage. Oft sind allerdings die dazu benötigten Substanzen nicht besonders stabil und reagieren bereits leicht mit Bestandteilen der Mischung, in der sie eingesetzt werden.

– Substitutionsreaktionen verlaufen häufig nur unter Energiezufuhr (Aktivierungsenergie). Der Art des Lösungsmittels kommt eine große Bedeutung zu, in vielen Fällen reagiert Wasser in Konkurrenz mit den eigentlich abzufangenden Stoffen. Zu beachten ist außerdem, daß stets auch Substanzen frei werden, da es sich ja um Austauschreaktionen handelt. Als Substrat kommen vornehmlich die reaktiven Alkylhalogenide mit all ihren Gefahren in Betracht, dabei werden Halogenwasserstoffe freigesetzt.

– Amine reagieren leicht mit den aktiveren Carbonylverbindungen, häufig auch ohne Wärmezufuhr, die Schwefelwasserstoffverbindungen jedoch geben ohne den Zusatz starker Säure nur instabile, wieder zerfallende Halb-Thioacetale. Entstehende Produkte sind häufig relativ ungefährlich, jedoch sind von den als Substrat in Frage kommenden Carbonylverbindungen weder die Säurehalogenide noch die Anhydride, sondern höchstens die Aldehyde einsetzbar, doch sind schon diese wenig stabil und oft sowohl toxisch wie bakterizid (Formaldehyd, Glutaraldehyd).

– Substanzen mit Mehrfachbindungen können ebenfalls Stoffe addieren, ohne andere freizusetzen. Alkine lassen nucleophile Additionen zu. Die leicht und in hohen Ausbeuten reagierenden Acetylenedicarbonsäureester sind jedoch stark tränend- sowie schleimhautreizend und erfordern außerdem Wasserfreiheit, Acetylen selbst als ein Gas kommt überhaupt nicht in Frage. Die Reaktionsprodukte sind außerdem reaktive Vinylverbindungen.

Olefine wiederum reagieren normalerweise nicht mit nucleophilen Reagenzien, wie sie die Schwefel- und Stickstoffverbindungen darstellen. An bestimmte cyclengesättigte Carbonylverbindungen und Carbonylanaloge gelingt die Addition hingegen. In Frage kommen dabei sowohl -M-Substituenten wie Carbonyl- oder Nitrogruppen als auch -I-Substituenten wie Carboxylgruppen, die das Olefin elektrophil und somit angreifbar für nucleophile Reagenzien machen. Die solchermaßen aktivierten Olefine werden als vinyloge Carbonylverbindungen bezeichnet. Sowohl Ammoniak und aliphatische Amine als auch Schwefelwasserstoff und niedrige Mercaptane addieren sich meist ohne Katalysator und Temperaturerhöhung zu geruchsarmen Verbindungen. Die Reaktivität der Carbonylvinylogen nimmt etwa wie folgt ab: α,β -ungesättigte Aldehyde > Ketone > Nitrile > Carbonsäureester > Carbonsäureamide. Je ein wichtiger Vertreter jeder Klasse sind Acrolein, Methylvinylketon, Acrylonitril und Acrylsäureester. Substitution durch Alkylgruppen läßt die Reaktivität sinken. Jedoch sind diese Verbindungen überwiegend giftig und/oder tränend, zudem so reaktiv, daß sie stark zu Polymerisationsreaktionen neigen.

Von den beschriebenen Reaktionsmechanismen eignet sich die Addition an vinylogen Carbonylverbindungen am

besten zum gleichzeitigen Absangen der beschriebenen Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Voraussetzung für private und kommunale Anwendungsgebiete wie die oben beschriebenen ist aber, reaktive und trotzdem möglichst ungefährliche, dabei auch noch stabile Verbindungen zu finden.

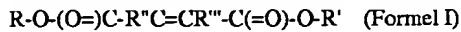
B.) Beschreibung der Erfindung

Die Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, daß ① die vinyloge Verbindung ein α,β -ungesättigter Ester oder eine α,β -ungesättigte Carbonsäure ist. An sich stehen Ester am Ende der Reaktivitätsreihe und Säuren gar gemeinhin als nicht mehr aktiv genug. Doch mit elektronenziehenden Gruppen substituierte Acrylsäure und ihre Ester zeigen wieder genügende Aktivität. Sind die zusätzlichen Substituenten auch wieder Carbonylgruppen oder Carbonylanaloga (siehe oben), handelt es sich praktisch um doppelt vinyloge Carbonylverbindungen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind insbesondere ungesättigte Biscarbonsäuren wie Fumar (E-2-Buten-1,4-disäure) und Maleinsäure (Z-2-Buten-1,4-disäure) sowie deren Ester gemäß Formel I. Auch ihre Salze zeigen Aktivität, die aber nicht immer befriedigend hoch ist. Diese Stoffe sind wenig gefährlich, die Fumarsäure kommt beispielsweise im Citronensäurecyclus vor, dem elementaren aeroben Energiegewinnungsmechanismus der Zellen. Beide Säuren sind nur in konzentrierter Form als reizend einzustufen. Auch beträgt die Wassergefährdungsklasse lediglich 1. Für die Alkoholkomponente der Ester gibt es keine Einschränkungen, sicherlich sollten langketige Reste vermieden werden, da sie durch die Erhöhung des Molekulargewichtes den gewichtsprozentualen Gehalt an den eigentlich aktiven Doppelbindungen senken und außerdem Einfluß auf die Wasserlöslichkeit haben. Auch höhere, also an der Doppelbindung alkylsubstituierte Biscarbonsäuren gemäß Formel I können in Frage kommen. Hier sinkt jedoch die Reaktivität, wie oben beschrieben. Gesteigerte Reaktivität hingegen weisen die Anhydride wie Maleinsäureanhydrid auf, dessen Staub, feiner Stoff und Dämpfe jedoch stark reizend und auch sensibilisierend wirken, insbesondere in feuchter Umgebung, daher wurden auch MAK Werte festgelegt.

Fumar- und Maleinsäure sind außerordentlich preiswert. Maleinsäure erhält man durch Erhitzen von Äpfelsäure oder durch Oxidation von Benzol oder Butenen zu Maleinsäure-anhydrid, gefolgt von Wasseraddition. Sie ist wasserlöslicher und saurer als Fumarsäure. Diese kommt in zahlreichen Naturstoffen vor, z. B. in Tabak, Amica, Senecio, Corydalis, Fumaria officinalis (Erdrusch), Heidekraut und Isländisch Moos, in Trüffeln, Morcheln, Pfifferlingen und Fliegenpilzen. Sie lässt sich mittels enzymatischer Umsetzung durch Pilze wie Rhizopus nigricans oder Aspergillus fumarius aus Glucose und Stärke herstellen oder durch katalytische oder UV induzierte Umlagerung aus Maleinsäure gewinnen. Fumarsäure ist zum Einsatz in Lebens- wie Arzneimitteln zugelassen.

Fumarsäure wird außerdem wie vielen Fruchtsäuren eine leicht antimikrobielle Wirkung nachgesagt, was eventuell in einer Hemmung der geruchsemittierenden Mikroorganismen resultieren kann.



mit R, R' = H, M⁺ (z. B. Na⁺, Ca²⁺, Alkyl- (z. B. Methyl-, Ethyl-); R'', R''' = H, Alkyl- z. B.: Fumarsäure: R, R', R'', R''' = H (E-Form), Maleinsäure: R, R', R'', R''' = H (Z-Form)

Die Aufgabe konnte außerdem dadurch gelöst werden,

dass ② die vinyloge Verbindung ein α,β -ungesättigter Aldehyd, z. B. aus der Terpenreihe, ist. Mit der Aldehydgruppe liegt der reaktivste Substituent vor, durch die alkylsubstituierte Doppelbindung allerdings ist die Reaktivität geringer als die des niederen Vertreters Acrolein. Als Naturstoffe sind diese Verbindungen lange bekannt. In Frage kommen Geranal (E-3,7-Dimethyl-2,6-octadienal) und Neral (Z-3,7-Dimethyl-2,6-octadienal) sowie Citral, eine natürliche Mischung. Citral ist gut erhältlich, relativ stabil und geruchlich aufgrund der Riechstoffeigenschaften sehr akzeptabel im Einsatz. Es kommt in zahlreichen etherischen Ölen vor und kann als sogenanntes Citronenöl aus Zitrusfrüchten und als Lemongrasöl aus Cymbopogon flexuosus und C. citratus sowie aus Litsea cubeba gewonnen oder durch Oxidation von Geranol (aus Geranium- und Rosenöl) erzeugt werden. Die Öle und das isolierte Citral finden reichlich Verwendung in Likören, Parfüms, Kosmetik- und Reinigungsartikeln. Der Preis ist ausgesprochen niedrig. Seine einzige Gefährdung der Gesundheit liegt, wie bei vielen Duftstoffen, in einer möglichen Sensibilisierung beim Menschen.

Die anderen α,β -ungesättigten Terpenaldehyde und -ketone wie z. B. die Ionone, Carvon oder Verbenon sind nicht preisgünstig und in größeren Mengen erhältlich.

Auch Terpene weisen antimikrobielle Wirkung auf, was für Citral besonders gilt. Das lässt es für bestimmte Anwendungen besonders geeignet erscheinen. Natürlich können zur Steigerung der antimikrobiellen Wirkung andere Terpene, z. B. Citronellal oder Cineol (Eukalyptol) zugemischt werden.

Im folgenden soll auf mögliche Anwendungen der Erfindung eingegangen werden:

1. Anwendungsbereich Katzen- und Kleintiertoilette

Die heute gebräuchliche feuchtigkeitsabsorbierende Streu wird z. B. auf Bentonit-, Papier- oder Calcitbasis erzeugt. All diesen Materialien ist aber gemeinsam, dass sie mikrobielle Zersetzung der Fäkalien nicht verhindern können. Je nach verwendeter Basis beginnt die Kleintiertoilette früher oder später zu riechen. Wie schon beschrieben, entstehen dabei in erster Linie leichtflüchtige Schwefel- und Stickstoffverbindungen, deren charakteristischer Geruch bereits an der Wohnungstür die gehaltene Tierart verrät. Auch in Zoohandlungen empfängt ein starker Tiergeruch den Besucher bereits an der Eingangstür, ebenso wie in Tierparks und ähnlichen Einrichtungen. Den Abbau der Fäkalien mit Biociden zu verhindern, ist nicht anzuraten, da die Tiere die Einstreu betreten und außerdem beim Verscharren des Kots auch an anderen Körperteilen Kontakt mit der Streu und damit dem eingesetzten Mittel haben.

Es besteht ein Bedarf an ungefährlichen Mitteln, die trotzdem wirkungsvoll die entstehenden leichtflüchtigen Stoffe geruchsneutral abfangen. Als zusätzlicher Nutzen ist eine längere Standzeit der Toiletten möglich, was verringerte Abfallmengen zur Folge hat. Für diese Zwecke bieten sich insbesondere die α,β -ungesättigten Ester oder Carbonsäuren gemäß ① an, die keinen starken Eigengeruch aufweisen. Ganz besonders geeignet sind die Fumar- und Maleinsäure, außerdem natürlich auch Maleinsäureanhydrid, wenn es gefahrlos im Herstellungsverfahren zu Maleinsäure hydrolysiert werden kann. Die Streumaterialien bleiben kompostierbar. Vorzugsweise sollten die Mittel während des Produktionsprozesses der Streumaterialien eingearbeitet werden, da sie sich dann im Innern der Granulate befinden. Aber auch ein nachträgliches Aufbringen, beispielsweise durch Aufsprühen und Trocknen, ist denkbar. Da die Tiere dann, vor allem durch das Ablecken des Fells nach dem Toilettenbesuch, mit dem eingesetzten Mittel in Kontakt kommen kön-

nen, sollte die geschmackliche Akzeptanz verbessert werden, beispielsweise durch einen geringen Zusatz von Baldrian bei Katzenstreu. Eine solche Streu eignet sich dann auch weniger für das dauerhafte Benutzen, wie es für Meerschweinchen oder Mäuse nötig ist, sondern eher für den gelegentlichen Besuch wie bei Katzen oder Hörnchen.

Eine besonders preisgünstige Streu läßt sich aus Laubhydrolysat herstellen (Patent 1960 9941), dazu wird vorzugsweise Maleinsäureanhydrid zugesetzt, was gleichzeitig dem Binden von Wasser dient, bevor die Restfeuchte unter 10% gesenkt und die Masse zu Pellets oder Granulat verarbeitet wird. Diese Streu enthält kaum pulverförmige Anteile, die im Fell der Tiere hängenbleiben könnten.

Beispiele für geruchsmindernde Katzenstreu

| | |
|------------------------------------|--------|
| Fumarsäure | 0.5% |
| Katzenstreu auf Basis von Calcit | 99.5% |
| Maleinsäureanhydrid | 0.30% |
| Wasser | 0.06%* |
| Katzenstreu auf Basis von Bentonit | 99.64% |

* sowie produktionstechnisch bedingte Menge zum Auflösen + Aufsprühen

Olfaktorische Beeinträchtigungen treten natürlich auch beim Halten von Großtieren in Ställen auf (Schweinemist, Einstreu in Pferdeboxen usw.). Auch hier, insbesondere bei den empfindlichen und häufig aus Liebhaberei gehaltenen Edelpferden, ist der Einsatz von geruchsabfangenden Stoffen angezeigt. Vorzugsweise werden hier die α,β -ungesättigten Ester oder Carbonsäuren gemäß ① angewendet.

Beispiel für eine gebrauchsfertige Mischung zum Ausbringen in Ställen

| | |
|--------------------|-------|
| Fumarsäure | 0.4% |
| 1,2-Propylenglycol | 2.0% |
| Wasser | 97.6% |

2. Sammlung und Verarbeitung von Wertstoffmüll ("Grüner Punkt"-Kennzeichnung)

Mit der Verpackungsverordnung und dem resultierenden Wertungssystem für gebrauchte Verkaufsverpackungen sind Arbeitsplätze entstanden, an denen Arbeitnehmer direkt mit den hausmüllbefrachteten Materialien umgehen. Da die Hoffnungen auf vollautomatische Sortieranlagen bis heute nicht realisiert werden konnten, sind sie durch das manuelle Sortieren – trotz technischer Lüftungsanlagen – weiterhin mit wesentlichen Arbeitsschutzproblemen belastet. Diese bestehen besonders aus den auf den Nahrungsmittelabfällen gewachsenen Bakterien und Schimmelpilzen und deren Stoffwechselprodukten wie z. B. Aflatoxinen und Mykotoxinen, außerdem aus der immensen Geruchsbelästigung durch die dabei entstehenden leichtflüchtigen Verbindungen. Die 1995 vom Länderausschuß für Arbeitsschutz und Sicherheitstechnik (LASI) veröffentlichten Leitlinien harren nach wie vor der Umsetzung.

Es besteht also ein Bedarf an ungefährlichen Mitteln, die wirkungsvoll das Wachstum der Mikroorganismen in der Wertstofftonne hemmen (Biostase) und die die entstehenden leichtflüchtigen Stoffe geruchsneutral abfangen. Besonders geeignet sind hier die α,β -ungesättigten Aldehyde der Terpenreihe nach ②, die auch eine milde antimikrobielle Wirkung aufweisen. Auch eine Abmischung mit den α,β -ungesättigten Estern oder Carbonsäuren gemäß ① kommt in

Frage. Durch den vielfältigen und jahrzehntelangen Einsatz in Reinigungs- und Raumbeduftungsmitteln wie auch in den körpermähnlichen Produktbereichen Parfüms und Kosmetika ist die relative Ungefährlichkeit von Citral, Geranal und Neral nachgewiesen. Es bietet sich an, in den Müllentsorgungsfahrzeugen ein mit dem Enfleerungs-/Schließmechanismus gekoppeltes System zum Besprühen des Wertstoffmülls zu installieren. Dazu kann beispielsweise eine wäßrige Lösung von Citral, Maleinsäure und Tensiden (zum Einnischen des Citrals und zur Senkung der Oberflächenspannung der Lösung) genutzt werden. Noch günstiger ist eine Behandlungsmöglichkeit des Abfalls bereits in den gelben Wertstofftonnen.

15 Beispiel für eine gebrauchsfertige Mischung

| | |
|-----------------------|-------|
| Litsea cubeba Öl | 0.2% |
| Maleinsäure | 0.3% |
| Alkoholethoxylat-12EO | 0.5% |
| 20 1,2-Propylenglycol | 2.0% |
| Wasser | 97.0% |

25 3. Kompostierung von Haushaltsabfällen durch Kaltkompostierung oder die kommunale "Grüne Tonne" sowie Lagerung von Gülle

Viele Kommunen haben dort, wo die Eigenkompostierung der Haushalte aus Platzgründen Schwierigkeiten aufwirft, eine "grüne Tonne" eingeführt. Hier sammeln die Haushalte sämtliche kompostierbare Abfälle, welche die kommunalen Müllentsorger dann im Regelfall vierzehntägig abholen und mittels Hitze und Druck in Kompostieranlagen in Kompost umwandeln. Die Akzeptanz der betroffenen Bevölkerung leidet aufgrund der Befürchtung, daß sich Gestank aus den in den abgeschlossenen Containern gesammelten Abfällen entwickelt. Dies ist zumeist für die Sommermonate auch zutreffend.

Wenn im Sammelgefäß eine wäßrige Lösung der α,β -ungesättigten Verbindungen vorgelegt wird, werden die Geruchsstoffe abgefangen und obendrein die anaeroben Bakterien, die diese Geruchsstoffe produzieren, in ihrer Entwicklung gehemmt.

Auch bei der Eigenkompostierung kann es zur Geruchsentwicklung kommen. In diesem Fall kann durch Übersprühen oder Gießen mit einer wäßrigen Lösung der α,β -ungesättigten Ester oder Carbonsäuren Abhilfe geschaffen werden. Ist es nicht möglich, das Wachstum der Anaerobier durch aufgelockertes Schichten in Grenzen zu halten, ist auch ein verstärkter Zusatz von α,β -ungesättigten Aldehyden anzuraten. Ebenso kann die Geruchsentwicklung aus Tiersäkalien, die zum späteren Düngeeinsatz vorgesehen sind (Gülle), mit α,β -ungesättigten Verbindungen gehemmt oder verhindert werden. Dabei müssen die Vorgaben der Gülleverordnung eingehalten werden.

Beispiel für eine gebrauchsfertige Mischung

| | |
|--------------------|-------|
| Lemongrasöl | 0.2% |
| Fumarsäure | 0.6% |
| 1,2-Propylenglycol | 3.0% |
| Wasser | 96.2% |

65 4. Campingtoiletten, Toilettenhäuschen und andere Sammeltoiletten

Als Sanitärchemikalien für Campingtoiletten waren bis

vor kurzem noch biocid wirkende Zusätze üblich. Jedoch haben die Biocide verheerende Auswirkungen auf den Klär- und Reinigungsprozeß der Abwässer in den Kläranlagen mit biologischen Klärtufen, da sie deren Mikroorganismen auch abtöten. Der Arbeitskreis, "Sanitätkommission" beim Umweltbundesamt hat Kriterien für umweltfreundliche Sanitärzusätze erarbeitet. Demzufolge darf das Produkt keine Desinfektion (vollständige Abtötung) bewirken, sondern nur eine Hemmung der "Schlammfaulung" sowie eine Desodorierung. Außerdem ist eine biologische Abbaubarkeit nachzuweisen. Diese Voraussetzungen erfüllen die α,β -ungesättigten Verbindungen. Insbesondere die α,β -ungesättigten Ester oder Carbonsäuren fangen die leichtflüchtigen stinkenden Substanzen ab, was über eine Desodorierung, d. h. Überdeckung des Gestanks, bei weitem hinausgeht. Durch die α,β -ungesättigten Aldehyde kann zusätzlich das Wachstum der Anaerobier gehemmt werden. Ebenso möglich ist der Zusatz von Peroxiden, um die aeroben Bakterien zu selektieren. Dann allerdings sollten aufgrund ihrer Oxidationsneigung keine α,β -ungesättigten Aldehyde zum Einsatz kommen. Diese Mischungen eignen sich auch für den Gebrauch in mobilen Toilettenhäuschen sowie für die Sammeltoiletten in Bussen, Eisenbahnen und Flugzeugen.

Beispiel für eine gebrauchsfertige Mischung für Camhing-toiletten

| | | |
|--------------------|-------|----|
| Fumarsäure | 0.3% | 20 |
| Natriumpercarbonat | 0.2% | |
| 1,2-Propylenglycol | 2.0% | |
| Wasser | 97.5% | |

Beispiel für eine gebrauchsfertige Mischung für mobile Toilettenhäuschen

| | | |
|-----------------------|-------|----|
| Citral | 0.1% | 30 |
| Maleinsäure | 0.3% | |
| Alkoholethoxylat-12EO | 0.5% | |
| Wasser | 99.1% | |

Weitere Urin- und Fäkalien sammelsysteme

Der Anteil älterer Menschen besonders an der Bevölkerung der Industriestaaten nimmt beträchtlich zu und damit auch die Anzahl inkontinenter Personen. Übliche Inkontinenzprodukte sammeln wohl die Ausscheidungen in binden- oder windelähnlichen Hygieneprodukten. Dennoch ist deren Zersetzung so nicht zu vermeiden und führt häufig zur sozialen Isolation der Betroffenen. Ein Zusatz zu den Absorptionsmaterialien, der die leichtflüchtigen stinkenden Substanzen abfängt, würde diesem Problem weitestgehend abhelfen. Diese Voraussetzungen erfüllen die α,β -ungesättigten Verbindungen, insbesondere die α,β -ungesättigten Ester oder Carbonsäuren. Der Einsatz von Citral oder anderen Terpenoiden ist nur angezeigt, wenn ein Kontakt der geruchsbindenden Stoffe mit der Haut sicher ausgeschlossen werden kann, denn das möglicherweise sensibilisierende Potential der Naturstoffe wirkt sich auf der durch Alter und Inkontinenz vorgeschädigten Haut stärker aus. Besonders geeignet ist Fumarsäure, da es einen höheren ersten pKs-Wert als Maleinsäure und damit eine geringere Säurestärke hat. Durch Integration eines Puffersystems (z. B. Citratpuffer oder Hydrogen-/Dihydrogenphosphatpuffer) ist natürlich auch Maleinsäure geeignet, gleichzeitig verbessert ein solches System die Wasserlöslichkeit der Fumarsäure. Zusätzlich ist Urin selbst ebenfalls (im Bereich pH 5–6) stark ge-

puffert.

Gut eignen sich auch niedrige Ester der Säuren, hier ist Monoethylfumarat dem Dimethylfumarat vorzuziehen, da letzteres dermale Probleme bereiten kann, wenn ein Kontakt der geruchsbindenden Stoffe mit der Haut nicht sicher ausgeschlossen werden kann. Natürlich sind auch Einmalwindeln für Säuglinge entsprechend ausrüstbar. Allerdings erzeugt die Zersetzung der kindlichen Fäkalien meist nicht diese geruchlichen Probleme.

Beispiel für eine gebrauchsfertige Mischung für Inkontinenzprodukte

| | |
|----------------------------------|-------|
| Fumarsäure | 0.5%* |
| Superadsorber (Polyacrylatbasis) | 99.5% |

* sowie eventuell produktionstechnisch bedingte Menge zum Auflösen + Absorbieren

Patentansprüche

1. Die Verwendung α,β -ungesättigter Ester oder α,β -ungesättigter Carbonsäuren sowie ihrer Anhydride, deren Leistungsfähigkeit in ihrem Additionsvermögen gegenüber gefährlichen und/oder belästigenden leichtflüchtigen, insbesondere schwefel- und stickstoffhaltigen Stoffen liegt.
2. Die Verwendung α,β -ungesättigter Aldehyde, z. B. aus der Terpenreihe, deren Leistungsfähigkeit in ihrem Additionsvermögen gegenüber gefährlichen und/oder belästigenden leichtflüchtigen, insbesondere schwefel- und stickstoffhaltigen Stoffen liegt und die zusätzlich eine gewisse biostatische Wirkung zeigen.
3. Die Verwendung nach Anspruch 1., insbesondere die Verwendung von Fumarsäure, Maleinsäure, ihren Estern, vorrangig den Methyl- und Ethylestern, und Maleinsäureanhydrid.
4. Die Verwendung nach Anspruch 2., insbesondere die Verwendung von Citral, Geranal und Neral sowie diese enthaltende natürliche Extrakte und Destillate wie Citronenöl, Lemongrasöl usw.
5. Die Verwendung nach Anspruch 1. bis 4. als Mischung in unterschiedlichen Verhältnissen, je nach Einsatzzweck, von 1 : 100 bis 100 : 1.
6. Die Verwendung nach Anspruch 1. bis 5., insbesondere nach Anspruch 1. und 3., zur Verwendung in Kleintierstreu zur Verhinderung der Geruchsentwicklung bei der Zersetzung der Fäkalien.
7. Die Verwendung nach Anspruch 6. durch Beimengung von 0.05 bis 5 Gew.-% der genannten α,β -ungesättigten Verbindungen zu den als Kleintierstreu verwendeten Absorbermaterialien während des Produktionsprozesses, z. B. in einem Mischer. Besonders bevorzugt sind 0.1 bis 1.0 Gew.% Fumar und/oder Maleinsäure.
8. Die Verwendung nach Anspruch 6. durch Besprühen der als Kleintierstreu verwendeten Absorbermaterialien mit einer Lösung der genannten α,β -ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise einer wässrigen oder alkoholischen Lösung, die 0.05 bis 5 Gew.% der erwähnten Verbindungen, einzeln oder als Substanzmischung, enthält. Besonders bevorzugt sind 0.1 bis 1.0 Gew.% Fumar und/oder Maleinsäure (in wässriger Lösung auch als Maleinsäureanhydrid einsetzbar).
9. Die Verwendung nach Anspruch 7. und 8., wobei weitere Zutaten zur Steigerung der Akzeptanz zugesetzt sein können, z. B. Geschmacks- und Geruchsverbesserer wie Baldrian zu Katzenstreu, in für den An-

wendungszweck geeigneten Mengen.

10. Die Verwendung nach Anspruch 1. bis 5., insbesondere nach Anspruch 1. und 3. zur Behandlung von Einstreu in Tierställen, z. B. für Schweine, Pferde, Kühe, zur Verhinderung der Geruchsentwicklung bei der Zersetzung der Fäkalien. 5

11. Die Verwendung nach Anspruch 10. als wäßrige, alkoholische oder glycolische Lösung mit 0.05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 1 Gew.% der genannten α,β -ungesättigten Verbindungen oder als vom Anwender auf die genannten Konzentrationen zu verdünnendes Konzentrat. Besonders bevorzugt sind 10 0.1 bis 1.0 Gew.-% Fumar- und/oder Maleinsäure (in wäßriger Lösung auch als Maleinsäureanhydrid einsetzbar).

12. Die Verwendung nach Anspruch 1. bis 5. zur Behandlung von Abfall zur Verwertung ("grüner Punkt Müll").

13. Die Verwendung nach Anspruch 12. als wäßrige, alkoholische oder glycolische Lösung mit 0.05 bis 20 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 2 Gew.-% der genannten α,β -ungesättigten Verbindungen oder als vom Anwender auf die genannten Konzentrationen zu verdünnendes Konzentrat.

14. Die Verwendung nach Anspruch 12. und 13. vorzugsweise von Verbindungen gemäß Anspruch 4. mit Verbindungen gemäß Anspruch 3. im Verhältnis 1 : 2 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 1 bis 2 : 1. 25

15. Die Verwendung nach Anspruch 12. bis 14., abgemischt mit Hilfsmitteln wie Tensiden und Emulgatoren 30 oder mit weiteren mild antibakteriellen Terpenen oder terpenoiden Lösungsmitteln wie z. B. Limonen (Dipenten), mit Korrosionsschutzmitteln, Sequestier- und Komplexierungsmitteln, Farbstoffen zur Kenntlichmachung eines Zusatzes sowie weiteren Duftstoffen zur Variation der olfaktorischen Eigenschaften. Bevorzugt sind diese Stoffe ungefährlich und leicht biologisch abbaubar. 35

16. Die Verwendung nach Anspruch 1. bis 5., zur Behandlung von Gülle oder Abfall zur Kompostierung. 40

17. Die Verwendung nach Anspruch 16. als wäßrige, alkoholische oder glycolische Lösung mit 0.05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 1 Gew.% der genannten α,β -ungesättigten Verbindungen oder als vom Anwender auf die genannten Konzentrationen zu 45 verdünnendes Konzentrat.

18. Die Verwendung nach Anspruch 16. und 17. vorzugsweise von Verbindungen gemäß Anspruch 4. mit Verbindungen gemäß Anspruch 3. im Verhältnis 1 : 5 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 1 : 1. 50

19. Die Verwendung nach Anspruch 16. bis 18., abgemischt mit Hilfsmitteln wie Tensiden und Emulgatoren oder mit weiteren mild antibakteriellen Terpenen oder terpenoiden Lösungsmitteln wie z. B. Limonen (Dipenten). Bevorzugt sind diese Stoffe ungefährlich und 55 leicht biologisch abbaubar.

20. Die Verwendung nach Anspruch 1. bis 5., zur Verwendung in Campingtoiletten, Mobiltoiletten oder anderen Sammeltoiletten, z. B. in Bussen, Eisenbahnen oder Flugzeugen. 60

21. Die Verwendung nach Anspruch 20. als wäßrige, alkoholische oder glycolische Lösung mit 0.05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 1 Gew.% der genannten α,β -ungesättigten Verbindungen oder als vom Anwender auf die genannten Konzentrationen zu 65 verdünnendes Konzentrat.

22. Die Verwendung nach Anspruch 20. und 21. vorzugsweise von Verbindungen gemäß Anspruch 4. mit

Verbindungen gemäß Anspruch 3. im Verhältnis 1 : 5 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1,

23. Die Verwendung nach Anspruch 20. bis 22., abgemischt mit Hilfsmitteln wie Tensiden und Emulgatoren oder mit weiteren mild antibakteriellen Terpenen wie Teebaumöl oder terpenoiden Lösungsmitteln wie z. B. Limonen (Dipenten), mit Korrosionsschutzmitteln, Sequestier- und Komplexierungsmitteln, Farbstoffen zur Kenntlichmachung eines Zusatzes sowie weiteren Duftstoffen zur Variation der olfaktorischen Eigenschaften. Bevorzugt sind diese Stoffe ungefährlich und leicht biologisch abbaubar.

24. Die Verwendung nach Anspruch 1. bis 5., insbesondere nach Anspruch 1. und 3., zur Verwendung in Inkontinenzprodukten zur Verhinderung der Geruchsentwicklung bei der Zersetzung der Fäkalien.

25. Die Verwendung nach Anspruch 24. durch Beimengung von 0.05 bis 5 Gew.% der genannten α,β -ungesättigten Verbindungen zu den in Inkontinenzprodukten verwendeten Absorbermaterialien während des Produktionsprozesses, z. B. in einem Mischer. Besonders bevorzugt sind 0.1 bis 1.0 Gew.-% Fumar- und/oder Maleinsäure und deren niedrige Ester, besonders Dimethyl- oder Monoethylfumarat.

26. Die Verwendung nach Anspruch 24. durch Besprühen der in Inkontinenzprodukten verwendeten Absorbermaterialien mit einer Lösung der genannten α,β -ungesättigten Verbindungen, vorzugsweise einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung, die 0.05 bis 5 Gew.-% der enrrähnten Verbindungen, einzeln oder als Substanzmischung, enthält. Besonders bevorzugt sind 0.1 bis 1.0 Gew.-% Fumar- und/oder Maleinsäure (in wäßriger Lösung auch als Maleinsäureanhydrid einsetzbar) oder deren niedrige Ester, besonders Dimethyl- oder Monoethylfumarat.

27. Die Verwendung nach Anspruch 24. bis 26., wobei weitere Zutaten zur Steigerung der Verträglichkeit und der Akzeptanz zugesezt sein können, z. B. Dialkalihydrogen- und Alkalidihydrogenphosphat zur Verstärkung des urinogenen Puffersystems und nichtsensibilisierende Duftstoffe zur Verstärkung eines Frischegefühls, in für den Anwendungszweck geeigneten Mengen.